

⑤

Int. Cl. 2:

C01B 11/02

A 61 L 13/00

⑱ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 27 28 170 A 1

⑪

Offenlegungsschrift 27 28 170

⑫

Aktenzeichen:

P 27 28 170.5-41

⑬

Anmeldetag:

23. 6. 77

⑭

Offenlegungstag:

4. 1. 79

⑮

Unionspriorität:

⑯ ⑰ ⑱

⑤④

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Chlordioxid-Lösungen

⑦①

Anmelder:

Lehmann, Wilfried, 3203 Sarstedt

⑦②

Erfinder:

Nichtnennung beantragt

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

DE 27 28 170 A 1

Wilfried Lehmann

Dipl.-Ing. Sigurd Leine · Dipl.-Phys. Dr. Norbert König
Burckhardtstraße 1 Telefon (05 11) 62 30 05
D-3000 Hannover 1

Unser Zeichen

Datum

505/2

13. Juni 1977

P a t e n t a n s p r ü c h e

- ① Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Chlordioxid-Lösung, dadurch gekennzeichnet, daß 7 bis 21 Gew.Teile eines Chlorits, 7,5 bis 22,5 Gew.Teile eines Hypochlorits und 0,5 bis 1,5 Gew.Teile eines Karbonats in der angegebenen Reihenfolge in 35 bis 105 Gew.Teilen Wasser gelöst werden und daß die so erhaltene wäßrige Lösung anschließend mit 7,5 bis 22,5 Gew.Teilen verdünnter anorganischer oder organischer Säure zur Einstellung eines pH-Wertes von 5 bis 10 versetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß anstelle des Chlorits, des Hypochlorits und des Karbonats wäßrige Lösungen dieser verwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Chlorit Natriumchlorit, das Hypochlorit Natrium-Hypochlorit und das Karbonat Natriumkarbonat ist.

Dr.K/N

809881/0318

ORIGINAL INSPECTED

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß vor dem Versetzen mit der Säure 0,01 bis 0,1 Gew.Teile eines Stabilisators zugegeben werden.
5. Verfahren nach Anspruch 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Stabilisator ein Peroxyd ist.
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Stabilisator Silberperoxyd ist.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Säure verdünnte Schwefelsäure ist, die chargenweise zugegeben wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 14 Vol.Teile einer 30 %igen Natriumchlorit-Lösung, 15 Vol.Teile einer 15 %igen Natrium-Hypochlorit-Lösung und 1 Vol.Teil einer gesättigten Natriumkarbonat-Lösung mit 70 Vol.Teilen Wasser gemischt werden, daß anschließend 0,01 Gew.Teile Silberperoxyd hinzugegeben werden und danach die wäßrige Lösung durch chargenweise Zugabe von 15 Vol.Teilen einer 2 %igen Schwefelsäure auf einen pH-Wert von etwa 8 eingestellt wird.

809881/0318

- 3 -

Wilfried Lehmann

Dipl.-Ing. Sigurd Leine · Dipl.-Phys. Dr. Norbert König
Burckhardtstraße 1 Telefon (05 11) 62 30 05
D-3000 Hannover 1

Unser Zeichen

Datum

505/2

13. Juni 1977

Verfahren zur Herstellung von
wäßrigen Chlordioxid-Lösungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung
von wäßrigen Chlordioxid-Lösungen.

Chlordioxid ClO_2 ist ein ausgezeichnetes Desinfektions-
mittel und ist unter Normalbedingungen ein orangegelbes Gas,
das dreimal schwerer ist als Luft. In seinem Verhalten zeigt
es große Ähnlichkeiten mit Chlor. Bei Einatmung der Dämpfe
wirken diese stark stechend und reizen die Schleimhäute der
Atmungsorgane. Die maximal zulässige Arbeitsplatzkonzentration
beträgt $0,3 \text{ mg/m}^3$. In der gasförmigen Phase ist
Chlordioxid unbeständig und kann sich bei Anreicherung in der
Luft über 10 Vol-% explosionsartig zersetzen. Gasförmiges
 ClO_2 zersetzt sich außerdem bei Einwirkung von Sonnenlicht
unter Volumenzunahme. Dieses ist auch der Grund, warum Chlor-
dioxid bisher immer direkt beim Verbraucher hergestellt wird,
und zwar in Form einer stark verdünnten, wäßrigen Lösung, wo-
durch die Gefahr einer Explosion weitgehend gebannt ist.

Dr. K/N

809881/0318

- 2 -

Die wäßrigen Chlordioxid-Lösungen eignen sich relativ gut zur Desinfektion beispielsweise von Badewasser, Trinkwasser, Brauchwasser, Abwässern usw.

Es sind nun zwei Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Chlordioxid-Lösungen im technischen Maßstab bekannt, und zwar

1. das Natriumchlorit-Salzsäure-Verfahren und
2. das Natriumchlorit-Chlor-Verfahren.

Beide Verfahren erfordern den Einsatz geschulten Personals und die Herstellung beim Verbraucher, weil die wäßrigen Lösungen nicht stabil genug sind und die Tendenz zur Ausgasung zeigen, wodurch die Gefahr von Explosionen bei längerer Lagerung besteht, und weil sich die Lösungen im Laufe der Zeit zersetzen. Die mit den bekannten Verfahren hergestellten wäßrigen Lösungen sind also nicht lagerfähig.

Nachteile beim 1. Verfahren sind ferner, daß die beim Verbraucher benötigte Anlage erhöhte Ansprüche an das Bedienungspersonal stellt, daß beim Verfahren mit verdünnten Lösungen die Gefahr der Verwechslung der Ausgangslösungen besteht, bei welchem Badewasser eine pH-Wert-Regulierung erforderlich ist und die Anlagekosten bei Großbädern durch die Verwendung von Tankanlagen für die Ausgangschemikalien relativ hoch sind.

Die Nachteile beim 2. Verfahren sind ferner, daß das bei diesem Verfahren zwangsläufig vorhandene überschüssige

Chlor mit dem aus der Zersetzung von Harn entstehenden Ammonium Chloramin bildet, welches zu den bekannten Nachteilen wie Augenbrennen und Schleimhautreizungen führt, die Beeinträchtigung der Hallenluft durch das überschüssige Chlor, das als Folge des Mischoxidationsmittels "Chlordioxid und Chlor" sowie des im Beckenwasser sich bildenden Chloramins die analytische Überwachung wesentlich erschwert, die Unfallgefahr mit Chlor und die relativ hohen Anlagekosten.

Ferner ist allgemein nachteilig die Gefahr bei der Handhabung der sauren Lösungen, die relativ lange Reaktionszeit sowie die geringe erreichbare Konzentration an Chlordioxid in der wäßrigen Lösung. Es können höchstens bis zu 9 %ige wäßrige Lösungen hergestellt werden.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht deshalb darin, ein Verfahren der eingangs genannten Art anzugeben, durch das die Nachteile der bekannten Verfahren vermieden sind und insbesondere eine stabile, lagerfähige, ungefährliche und relativ hoch konzentrierte Chlordioxid-Lösung herstellbar ist.

Diese Aufgabe wird durch die Erfindung gemäß Anspruch 1 gelöst.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens bestehen insbesondere darin, daß die erfindungsgemäß hergestellten Lösungen eine große Stabilität aufweisen, wodurch sie lagerfähig sind. Dieses bedeutet, daß für die Großverbraucher geringere Kosten anfallen, da diese die fertigen Lösungen vom

- 4 -
- 6 -

Hersteller beziehen können und selbst keine Anlagen benötigen. Geschultes Personal beim Verbraucher ist nicht mehr notwendig. Da die erfindungsgemäßen wäßrigen Chlordioxid-Lösungen schwach alkalisch sind, ist deren Handhabung ungefährlich. Ferner wird durch die Erfindung eine wesentlich höhere Konzentration erzielt; sie liegt bei etwa 16 %. Auch die Reaktionszeit wird verkürzt auf etwa 15 Minuten zur Herstellung solcher 16 %igen Lösungen. Die erfindungsgemäß hergestellten wäßrigen Chlordioxid-Lösungen zeigen keine Ausgasung, d.h. auch bei längerer Lagerung besteht nicht die Gefahr von Explosionen. Die erfindungsgemäß hergestellte Lösung ist außerdem unempfindlich gegen Lichteinwirkung und zersetzt sich auch nicht bei Einwirkung höherer Temperaturen.

Im Stande der Technik ist kein technisches Verfahren bekannt, das wie die Erfindung im alkalischen Bereich arbeitet, weil man allgemein Rückbildungen zu Chloriten^{und Chloraten} befürchtet, beschleunigt durch die Einwirkung von Licht. Solche Rückbildungen zeigt die nach der Erfindung hergestellte Lösung nicht.

Weitere Merkmale der Erfindung sind in den Unteransprüchen 2 bis 7 gekennzeichnet. Ein vorteilhaftes spezielles Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Chlordioxid-Lösungen ist im Anspruch 8 gekennzeichnet.

Die Erfindung sei nun anhand eines Beispiels erläutert.
Beispiel:

In 70 Teile Wasser werden etwa 14 Teile einer 30 %igen Natriumchlorit-Lösung, 15 Teile einer 15 %igen Natrium-Hypochlorit-Lösung und 1 Teil gesättigte Natriumkarbonat-Lösung

809881/0318

2728170

~~- 5 -~~
~~- 4 -~~

gegeben. Anschließend wird diese wäßrige Lösung, die einen pH-Wert von etwa 10,6 aufweist, mit 0,01 Teilen Peroxyd, beispielsweise Silberperoxyd, Wasserstoffperoxyd u.a., als Stabilisator versetzt. Danach wird eine 2 %ige Schwefelsäure zur Einstellung eines bestimmten pH-Wertes, der noch im alkalischen Bereich liegen muß, vorzugsweise in einem Bereich zwischen 7 und 8, chargenweise in kleinen Mengen zugegeben. Zur Erzielung eines pH-Wertes von 8 müssen im vorliegenden Beispiel etwa 15 Teile der 2 %igen Schwefelsäure hinzugegeben werden.

Der Gehalt an Chlordioxid in der durch dieses Verfahren erzielten wäßrigen Lösung beträgt etwa 15,6 %. Die Reaktionszeit ist etwa 15 Minuten.

809881/0318

German Patent No. 27 28 170 A1
(Offenlegungsschrift)

Job No.: 2660-97645

Ref.: S-829-A PCT

Translated from German by the Ralph McElroy Translation Company
910 West Avenue, Austin, Texas 78701 USA

FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY
GERMAN PATENT OFFICE
PATENT NO. 27 28 170 A1
(Offenlegungsschrift)

Int. Cl ² :	C 01 B 11/02 A 61 L 13/00
Filing No.:	P 27 28 170.5-41
Filing Date:	June 23, 1977
Publication Date:	January 4, 1979

METHOD FOR THE PREPATION OF AQUEOUS CHLORINE DIOXIDE SOLUTIONS

Inventor:	Non-designation Requested
Applicant:	Wilfried Lehman 3203 Sarstedt

Petition for examination filed in accordance with § 28b PatG.

Claims

1. Method for the preparation of an aqueous chlorine dioxide solution, characterized in that 7-21 parts by weight of a chlorite, 7.5-22.5 parts by weight of a hypochlorite and 0.5-1.5 parts by weight of a carbonate are dissolved, in the indicated order, in 35-105 parts by weight water, and in that the aqueous solution so obtained is then reacted with 7.5-22.5 parts by weight of dilute inorganic or organic acid to adjust the pH to 5-10.
2. Method according to Claim 1, characterized in that, instead of the chlorite, the hypochlorite and the carbonate, aqueous solutions of the latter are used.
3. Method according to Claim 1 or 2, characterized in that the chlorite is sodium chlorite, the hypochlorite is sodium hypochlorite, and the carbonate is sodium carbonate.
4. Method according to one of the preceding claims, characterized in that, prior to the reaction with the acid, 0.01-0.1 part by weight of a stabilizer is added.
5. Method according to Claims 3 and 4, characterized in that the stabilizer is a peroxide.
6. Method according to Claim 4 or 5, characterized in that the stabilizer is silver peroxide.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

7. Method according to one of the preceding claims, characterized in that the acid is dilute sulfuric acid, which is added in batches.

8. Method according to Claim 1, characterized in that 14 parts by volume of a 30% sodium chlorite solution, 15 parts by volume of a 15% sodium hypochlorite solution and 1 part by volume of a saturated sodium carbonate solution are mixed with 70 parts by volume water, in that 0.01 part by weight silver peroxide is then added, and then the aqueous solution is adjusted to a pH of approximately 8 by the batchwise addition of 15 parts by volume of 2% sulfuric acid.

The invention relates to a method for the preparation of aqueous chlorine dioxide solutions.

Chlorine dioxide ClO_2 , is an excellent disinfectant and, under normal conditions, it is an orange yellow gas which is three times heavier than air. Its behavior is very similar to that of chlorine. When the vapors are inhaled, they are very pungent effect and they irritate the mucosal membranes of the respiratory organs. The maximum admissible workplace concentration is 0.3 mg/m^3 . In the gaseous phase, chlorine dioxide is unstable and, if concentrated in the air above 10 vol%, it can decompose explosively. Moreover, gaseous ClO_2 decomposes when exposed to sunlight, with an increase in volume. This is also the reason chlorine dioxide to date has always been prepared directly by the consumer, namely in the form of a highly dilute aqueous solution, which, to a large extent, eliminates the risk of an explosion.

The aqueous chlorine dioxide solutions are relatively well suited for the disinfection of, for example, bath water, drinking water, feedwater, wastewater, etc.

There are currently two known methods for the preparation of aqueous chlorine dioxide solution on an industrial scale, namely

1. the sodium chlorite/hydrochloric acid method and
2. the sodium chlorite/chlorine method.

Both methods require the use of trained personnel and preparation at the consumer's facility, because the aqueous solutions are not sufficiently stable and they tend toward degassing, resulting in a risk of explosion in case of longer storage periods, and because the solutions decompose over time. Thus, the aqueous solutions which are prepared by the known methods cannot be stored.

Other drawbacks of the 1st method are that the installation which is required at the consumer's facility increase demands on the operating personnel, there is a risk of confusing the starting solutions with methods using dilute solutions, where, in the case of bath water, a pH regulation is required, and the installation costs in the case of large bathing facilities are relatively high due to the use of tank installations for the starting chemicals.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Other drawbacks of the 2nd method are that the excess amounts of chlorine which are necessarily present with this method form chloramine with the ammonium produced from the decomposition of urine, leading to the known drawbacks such as burning of the eyes and irritations of the mucosal membranes, a negative effect on the air in the hall due to excess chlorine, which, as a result of the mixed oxidizing agent "chlorine dioxide and chlorine," as well as of the chloramine which forms in the pool water, considerably increases the difficulty of the analytical monitoring, risk of accidents with chlorine, and the relatively high installation costs.

Furthermore, there are the general drawbacks of the risk of handling the acidic solutions, the relatively long reaction time as well as the fact that only low concentrations of chlorine dioxide can be achieved in the aqueous solution. At most, up to 9% aqueous solutions can be prepared.

The problem of the present invention therefore consists in providing a method of the type mentioned in the introduction, by means of which the drawbacks of the known method are avoided and, in particular, which allows the preparation of a stable, storable, safe and relatively highly concentrated chlorine dioxide solutions.

This problem is solved by the invention according to Claim 1.

The advantages of the method according to the invention, in particular, consist in that the solutions prepared according to the invention present a high stability, as a result of which they are storable. This means lower costs for heavy consumers, because they can obtain the finished solution from the manufacturer and they do not need to have installations themselves. Trained personnel are no longer required at the consumer's facility. Because the aqueous chlorine dioxide solutions according to the invention are weakly alkaline, they are not dangerous to handle. Furthermore, the invention achieves a substantially higher concentration, namely approximately 16%. In addition, the reaction time is shortened to approximately 5 min for the preparation of such 16% solutions. The aqueous chlorine dioxide solutions which have been prepared according to the invention do not present degassing, which means that there is no risk of explosion even with longer storage periods. The solution which was prepared according to the invention is also not sensitive to the action of light and it also does not decompose when exposed to higher temperatures.

In the state of the art, no industrial method is known which, as in the case of the invention, works in the alkaline range, because in general, there is a risk of a reformation of chlorites and chlorates, which is accelerated by exposure to the influence of light. Such reformations are not presented by the solution which has been prepared according to the invention.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Additional characteristics of the invention are characterized in the secondary Claims 2-7. An advantageous special method for the preparation of aqueous chlorine dioxide solutions is characterized in Claim 8.

The invention is now explained with reference to an example.

Example:

One adds approximately 14 parts of a 30% sodium chlorite solution, 15 parts of a 15% sodium hypochlorite solution, and 1 part of a saturated sodium carbonate solution to 70 parts water. This solution, which has a pH of approximately 10.6, is then reacted with 0.01 part peroxide, for example, silver peroxide, hydrogen peroxide and other peroxide compounds, as a stabilizer. Then, a 2% sulfuric acid solution is added batchwise in small quantities to adjust to a certain pH, which must still be in the alkaline range, preferably in a range between 7 and 8. To achieve a pH of 8, approximately 15 parts of the 2% sulfuric acid solution have to be added in the present example.

The content of chlorine dioxide in the aqueous solution obtained by this method is approximately 15.6%. The reaction time is approximately 15 min.

THIS PAGE BLANK (USPTO)